

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jan 14, 1993

PUB-NO: JP405004896A

DOCUMENT-IDENTIFIER: [JP 05004896 A](#)

TITLE: PRODUCTION OF COATING FILM

PUBN-DATE: January 14, 1993

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TANIGUCHI, YASUSHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CANON INC

APPL-NO: JP03154551

APPL-DATE: June 26, 1991

INT-CL (IPC): C30B 28/02; C30B 25/02; C30B 25/16; C30B 29/04; C30B 33/04; G11B 5/187; G11B 5/72; G11B 11/10

## ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a high-hardness coating film excellent in tight adhesion and useful as a protecting film by applying prescribed high-energy light rays to a hydrogenated amorphous carbon film, etc., formed on a base film and mainly composed of carbon and hydrogen and eliminating hydrogen without destruction of the film.

CONSTITUTION: A film composed mainly of carbon and hydrogen is formed on a base film having a magnetic recording layer on the substrate by using plasma CVD method, ion-beam vacuum deposition method, etc. The formed film is composed of a hydrogenated amorphous carbon film or a diamond-state carbon film containing 15-35atm.% hydrogen. To the above-mentioned film formed on the base film, light rays having a higher energy (shorter wavelength) than that of the optical absorption edge of this film are applied, e.g. under vacuum or in an inert gas. Hydrogen is eliminated thereby without destruction of the film, thus giving the objective high-hardness protecting film excellent in tight adhesion.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jan 14, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-055156

DERWENT-WEEK: 199307

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Carbon- and hydrogen-contg. film for magnetic discs, heads, etc. - formed on substrate and irradiated with light of higher energy than optical absorption edge of film to improve adhesion

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

CANON KK

CANO

PRIORITY-DATA: 1991JP-0154551 (June 26, 1991)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 05004896 A</a>	January 14, 1993		005	C30B028/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05004896A	June 26, 1991	1991JP-0154551	

INT-CL (IPC): C30B 25/02; C30B 25/16; C30B 28/02; C30B 29/04; C30B 33/04; G11B 5/187; G11B 5/72; G11B 11/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05004896A

BASIC-ABSTRACT:

A film whose main constituents are carbon and hydrogen is formed over a substrate surface and is irradiated with light having an energy higher than the optical absorption edge of the film.

Preferably, the film consists of diamond-like carbon or hydrogenated amorphous carbon contg. 15-35 atom percent hydrogen.

Specifically the film is formed without heating the substrate, through e.g. plasma chemical vapour deposition by feeding e.g. a gaseous hydrocarbon.

ADVANTAGE - The film's adhesion is improved by light irradiation without affecting the substrate, giving a protection film of high hardness and impermeability for magnetic discs, magnetic heads, etc., which prevents corrosion of the substrates.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS: CARBON HYDROGEN CONTAIN FILM MAGNETIC DISC HEAD FORMING SUBSTRATE  
IRRADIATE LIGHT HIGH ENERGY OPTICAL ABSORB EDGE FILM IMPROVE ADHESIVE

DERWENT-CLASS: L03 M13 T03 V02 W04

CPI-CODES: L03-B05K1; M13-E03; M13-E05;

EPI-CODES: T03-A02B; T03-A02E1; T03-A04A1B; T03-D01A1A; T03-D01A8; V02-H05; W04-D01A1;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-024793

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-042029

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-4896

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	28/02	7821-4G		
	25/02	P 9040-4G		
	25/16	9040-4G		
	29/04	X 7821-4G		
	33/04	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-154551

(22)出願日 平成3年(1991)6月26日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 谷口 靖

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ  
ノン株式会社内

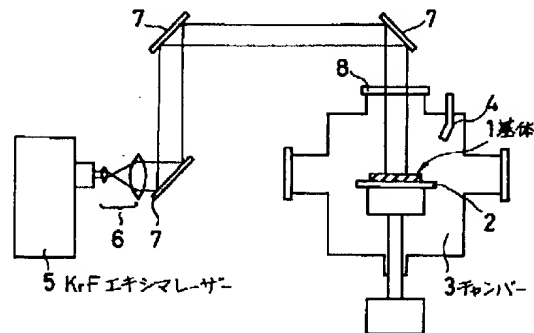
(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 被膜の製造方法

(57)【要約】

【構成】 磁気ディスクや磁気ヘッド等の磁気記録層上に、水素化アモルファス炭素膜やダイヤモンド状炭素膜などの膜を形成し、その膜の光学吸収端よりもエネルギーの高い光をその膜に照射する工程を有する被膜の製造方法。

【効果】 光照射によって膜の内部応力が緩和するので、基体等に悪影響を与えることなく密着性を向上させることができ、膜剥離や磁気記録の腐食を良好に防止できる被膜が容易に得られる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に炭素と水素を主成分とする膜を形成し、該膜の光学吸収端よりもエネルギーの高い光を該膜に照射する工程を有する被膜の製造方法。

【請求項2】 炭素と水素を主成分とする膜が、水素を15～35atom%含む水素化アモルファス炭素膜である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 炭素と水素を主成分とする膜が、ダイヤモンド状炭素膜である請求項1に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気ディスク、光磁気ディスク、磁気ヘッドの表面保護膜などに有用な、高硬度、高密着性、耐摩耗性、潤滑性に優れたダイヤモンド状炭素膜、水素化アモルファス炭素膜などの被膜を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、磁気ディスクや磁気ヘッドは、磁気ディスク装置や光磁気ディスク装置としてコンピュータ端末の情報記憶装置などに利用されている。この磁気ディスクは、例えば、アルミニウム金属板やプラスチック等の基体上に、フェライト、鉄、コバルト、ニッケルまたはこれらの化合物、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム等の希土類金属またはそれらの合金の磁性体をスパッタ法や塗布法によって形成する等の方法で作製されている。磁気ディスク装置においては、使用の際に磁気ディスクの回転停止を繰返すので、磁気ヘッドと磁気ディスクは相互に接触摩擦が繰返されることとなる。この接触摩擦により磁気ディスクの磁気記録層（磁気記録媒体）が傷付いてしまい、記録エラーが生じる場合がある。また、磁気記録層および光磁気記録層は、双方共に環境に影響され腐食し易いものである。

【0003】そこで通常は、この様な損傷や腐食を防止すべく磁気（光磁気）記録層上に保護被膜が形成されている。この保護被膜としては、二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）等の酸化物またはカーボン膜などが用いられている。この $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ の保護被膜は、スパッタリング法や真空蒸着法で形成できる。またカーボン膜は、プラズマCVD法、イオン・ビーム蒸着法、スパッタリング法等により形成できる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述の保護被膜のうち特にカーボン膜は、高硬度で摩擦係数が小さく、ガスや水分の非透過性に優れている。そしてこのカーボン膜は、主に炭素と水素を主成分とする被膜である。しかし、この様な炭素と水素を主成分とする膜は、基体との密着性が必ずしも十分でないという課題があった。すなわち、従来の被膜においては膜剥離を生じたり、また被膜を形成しても磁気記録層等が腐食する場合があった。

2

【0005】本発明の目的は、炭素と水素を主成分とする膜が有する高硬度、非透過性などの優れた特性を維持しつつ、更に基体との密着性にも優れた被膜を製造できる方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の光照射によって膜の内部応力を緩和することが非常に有効であることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、基体上に炭素と水素を主成分とする膜を形成し、該膜の光学吸収端よりもエネルギーの高い光を該膜に照射する工程を有する被膜の製造方法である。

【0007】従来より、炭素と水素を主成分とする膜（炭素膜等）としては、ダイヤモンド状炭素膜（以下、DLC膜と記す）、水素化アモルファス炭素膜（以下、a-C:H膜と記す）等の炭素膜が知られている。これらは、膜中に水素を数十atom%含有するものであり、この水素含有量が異なると膜の性質も大きく異なることとなる。例えば、水素を50atom%以上含むa-C:H膜は、光学的バンドギャップが大きく透明であるが、膜の硬度が比較的低く内部応力も比較的小さいポリマーライクな炭素膜である。一方、水素を15～35atom%含むa-C:H膜は、硬度がビッカース硬度で2000～4000kg/mm<sup>2</sup>と非常に硬く、摩擦係数も0.2以下と滑らかであるが、膜の内部応力が圧縮応力で $\sim 10^{10}$ dyn/cm<sup>2</sup>と大きい。この様な内部応力は、被膜の膜構造（炭素と水素の結合状態）に起因するものと考えられる。そして、この内部応力が被膜の密着性に悪影響を及ぼしている。この内部応力を緩和するには、被膜を400℃以上でアニールすることによって、膜中の水素を脱離させてsp<sup>3</sup>構造を減らしsp<sup>2</sup>構造を増加させる手段が考えられる。しかし、この様な高温でアニールすると、基体材質あるいは基体と該保護被膜の間に介在する膜材質に悪影響を及ぼす場合もあるので適当な手段ではない。

【0008】一方、本発明の方法においては、膜の光学吸収端よりもエネルギーの高い光を照射することによって膜の内部応力を緩和するので、基体等に悪影響を与えることなく密着性を向上させることができる。この光照射による内部応力の減少のメカニズムについては不明の点もあるが、炭素と水素の結合において水素を解離し膜構造が変化することによって、膜の内部応力が緩和するものと考えられる。

【0009】以下、本発明の製造方法を工程に沿って詳細に説明する。

【0010】本発明の方法においては、まず基体上に炭素と水素を主成分とする膜を形成する。基体としては、例えば、ガラス、セラミックス、有機樹脂、金属など、従来より炭素と水素を主成分とする材料で被覆されて用いられる各種部材が使用可能であり、本発明において特に限定はない。ただし、適当な支持体上に磁気（光磁

気)記録層を形成したものを基体として用い、この上に炭素と水素を主成分とする膜を形成する場合が特に有効である。炭素と水素を主成分とする膜としては、上述した様なDLC膜やa-C:H膜を代表的に挙げることができる。また、上述した様な水素を15~35atom%含むa-C:H膜やDLC膜を用いる場合が特に有効である。

【0011】膜を基体上に形成する方法には特に限定は無く、プラズマCVD法、ECR-プラズマCVD法(以下、ECR-PCVD法と記す)、イオンビーム蒸着法、イオンビーム・スパッタ法、プラズマ・スパッタ法など各種の方法が挙げられる。また、膜厚としては、50オングストローム~1μm程度が望ましい。CVD法等で使用する原料ガスとしては、含炭素ガスであるメタン、エタン、プロパン、エチレン、ベンゼン、アセチレン等の炭化水素;塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素;メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、 $(CH_3)_2CO$ 、 $(C_6H_5)_2CO$ 等のケトン類;CO、CO<sub>2</sub>等のガス、およびこれらのガスにN<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、Ar等のガスを混合したもの等が挙げられる。

【0012】上述の様に基体上に形成した炭素と水素を主成分とする膜に対し、膜の光学吸収端よりもエネルギーの高い光を照射する。この光照射により膜の内部応力が緩和できる。炭素と水素を主成分とする膜の光学吸収端は、一般に0.4eV~2.8eVの範囲にある。したがって、照射する光はこれよりもエネルギーの高いものであればよい。ただし、光学吸収端近傍のエネルギー値よりも、より一層高いエネルギーの光を用いるとより有効である。なお、ここで照射エネルギーの範囲に関しては、膜中の水素を脱離するために必要なトータルのエネルギー量(照射光エネルギーの積分量)が問題となる。したがって、照射光のエネルギー密度やパワー密度としては膜を破壊せず最大の水素脱離効果が得られる強度に適宜すればよく、照射光の種類によって出力の大きさやスペクトルが異なるので一律にはその大きさを規定できない。なお、膜表面への照射エネルギーのトータル量は $1 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$ 以上であることが望ましい。

【0013】光学吸収端よりもエネルギーの高い光とは、光学吸収端の波長よりも短波長の光を意味する。光の強度および照射時間は、適宜最適な値をとればよい。なお本発明においては、光の強度を変化させて調整する方が時間を変化させるよりも望ましい。光照射する際の雰囲気は、真空中、窒素中、もしくはHe、Ne、Ar、Kr、Xe等の不活性ガス中、またはこれらの一種以上の混合ガス中とすることが望ましい。また、温度によっては空気中であっても良い。照射光の光源としては、超高圧水銀灯、Ar<sup>+</sup>レーザー、He-Cdレーザーや

エキシマレーザーあるいは、高エネルギーのX線源(例えばSOR)がある。

【0014】次に、本発明の方法を実施するための光照射装置に関して、図面を用いて詳細に説明する。

【0015】図1は、本発明の方法を実施するための光照射装置の一例を示す模式的断面図である。この光照射装置は、基体1を設置する基体ホルダー2をチャンバー3内に備え、チャンバー3の内部に所望のガスを導入するためのガス導入系4を備えている。そして、チャンバー3の外にKrFのエキシマ・レーザー5を備え、このレーザー光を、レンズ系6、ミラー7を介してチャンバー3の窓8に導き、基体1に照射できる構成となっている。この基体1上に照射される光のエネルギー分布は一樣になる。また、このレーザー光自体を走査させることもできる構成、あるいは基体1を走査回転させることもできる構成であってもよい。

【0016】図2は、本発明の方法を実施するための光照射装置の他の一例を示す模式的断面図である。この光照射装置は、Ar<sup>+</sup>レーザー9を備え、この光をX軸方向に回転するミラー10と、Y軸方向に回転するミラー11とを有しており、基体1上で光を走査して、基体全面に照射できる構成となっている。

【0017】なお、光照射装置と成膜装置とを一体化して、本発明の方法における成膜および光照射工程を連続的に実施する装置にすることもできる。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0019】実施例1

まず、図3に模式的に示すECR-PCVD装置を用い、以下の様にして、基体上に炭素と水素を主成分とする膜(水素化アモルファス炭素膜 a-C:H膜)を形成した。

【0020】図3に示すECR-PCVD装置は、空洞共振器タイプのプラズマ室12、ガス導入系13、マイクロ波導入窓14、マイクロ波導波管15、電磁石16を備える装置であり、これにCo-Ni-P系の記録層が形成されたA1基体17を基体ホルダー18に設置した。この後、内部を $1 \times 10^{-7}$ Torrまで排気した。次に、ガス導入系13よりCH<sub>4</sub>:25sccmを導入し、ガス圧を $1 \times 10^{-4}$ Torrとした後、2.45GHzのマイクロ波を、マイクロ波導入管15より900Wのパワーでマイクロ波導入窓14より導入した。このとき、プラズマ室12の外部より電磁石16により、磁場を印加し、ECRプラズマを形成した。

【0021】磁場の強度は、マイクロ波導入窓14の入口で、1500gauss、プラズマ室の出口部分で875gaussのECR条件とし、基体17の位置で550gaussとなるようにした。さらに不図示の13.56MHzのRF電源により、基体17に200WのRFバイアスを

5

印加し、基体17を加熱することなく、基体上に水素化アモルファス炭素膜(a-C:H膜)を1000オングストローム厚形成した。ここで同条件でSiウェハー上に形成したa-C:H膜について、水素含有量、膜硬度、摩擦係数および内部応力を評価したところ、水素含有量(ERDA(Elastic Recoil Detection Analysis)により評価)は約25atom%であり、膜硬度(ヌーブ硬度計により評価)は2000kg/mm<sup>2</sup>であり、摩擦係数(直径5mmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC合金球とのピンオンディスク方式で測定)は0.1であり、内部応力(光学的手法(円板法)により評価)は $2 \times 10^{10}$ dyn/cm<sup>2</sup>であった。

【0022】次に、図1に示した光照射装置に、上述の様にa-C:H膜を形成した基体(Co-Ni-P系記録層、Al基体の磁気ディスク)を基体ホルダー2に設置し、ガス導入系4よりN<sub>2</sub>ガスをチャンバー3内に導入した。引き続きKrFのエキシマ・レーザー5からの光(パルス幅15ns、100mJ/パルス繰り返し周期100Hz)を、レンズ系6、ミラー7により窓8に導き、基体1に1mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度で10秒間照射した。ここで同条件でSiウェハー上に形成したa-C:H膜に同条件で光を照射し、水素含有量、膜硬度、摩擦係数、内部応力を評価したところ、膜硬度、摩擦係数は変化しておらず、水素含有量は5atom%に減少し、内部応力も $6 \times 10^8$ dyn/cm<sup>2</sup>に減少していた。

【0023】本実施例で得た磁気ディスク(a-C:H系の保護被膜、Co-Ni-P系記録層、Al基体)は保護被膜の密着性に優れており、TiC製ボールとのピンオンディスクによる耐摩耗試験において、乾燥空气中で10万個の回転を行っても膜の剥離や傷の発生が見られず、摩擦係数も0.1以下であった。

#### 【0024】実施例2

まず、図4に模式的に示すRF-PCVD装置を用い、以下の様にして、基体上に炭素と水素を主成分とする膜(ダイヤモンド状炭素膜DLC膜)を形成した。

【0025】図4に示すRF-PCVD装置は、反応室19、電極20、ガス導入系21、排気系22を備える装置であり、これにGdTbFeCo(RE-TM合金)の記録層が形成されたガラス基体23を電極20間に設置した。この後、反応室19の内部を排気系22より $1 \times 10^{-7}$ Torrに排気した後、ガス導入系21より、CH<sub>4</sub>:50sccm、H<sub>2</sub>:15sccm導入し、ガス圧を0.015Torrとした。次に、電極20間にRF電源24によりRFパワー550Wを印加するとともに、基体23に対し、DC電源25により、-300Vの負バイアスを印加し、基体を200℃に加熱した状態でダイヤモンド状炭素膜(DLC膜)を厚1000オングストローム厚形成した。

【0026】ここで同条件でSiウェハー上に形成したDLC膜について、実施例1と同様の方法によって、水

6

素含有量、膜硬度、摩擦係数、内部応力を評価したところ、水素含有量=20atom%、膜硬度=2500kg/mm<sup>2</sup>、摩擦係数=0.15、内部応力= $8 \times 10^9$ dyn/cm<sup>2</sup>であった。

【0027】次に、上述の様にDLC膜を形成した基体(GdTbFeCo系記録層、ガラス基体の磁気ディスク)に対し、実施例1と同様の装置を用い光の照射を行った。ただし、光源にはKrFエキシマ・レーザー5ではなく、100Wの超高圧水銀灯からの光を分光して365nmの輝線を用いた。また、膜面での照射電力密度を20mW/cm<sup>2</sup>とし、15時間照射した。ここで同条件でSiウェハー上に形成したDLC膜に同条件で光を照射し、水素含有量、膜硬度、摩擦係数、内部応力を評価したところ、膜硬度、摩擦係数は変化しておらず、水素含有量は8atom%に減少し、内部応力も $7 \times 10^8$ dyn/cm<sup>2</sup>に減少していた。

【0028】本実施例で得た磁気ディスク(DLC系の保護被膜、GdTbFeCo系記録層、ガラス基体)は保護被膜の密着性に優れており、実施例1と同様の良好な性能が得られた。

#### 【0029】実施例3

まず、実施例1と同様に基体上にa-C:H膜を形成した。次に、図2に示した光照射装置を用いて、このa-C:H膜を形成した基体(Co-Ni-P系記録層、Al基体の磁気ディスク)に光照射を行なった。照射方法は、Ar<sup>+</sup>レーザー9の光をX軸方向回転ミラー10とY軸方向回転ミラー11によって、基体1上で光を走査して、基体全面に照射することによって行なった。このときレーザーは、 $10^6$ W/cm<sup>2</sup>のパワー密度となるよう調整し、20ms照射した。上述の様に得た被膜についても、実施例1と同様の良好な性能が得られた。

#### 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法においては、被膜の光学吸収端よりもエネルギーの高い光をその被膜に照射することによって被膜の内部応力を緩和するので、基体等に悪影響を与えることなく密着性を向上させることができる。すなわち、本発明の方法により得た被膜は、炭素と水素を主成分とする膜が有する高硬度、非透過性などの優れた特性を維持しつつ、更に基体との密着性にも優れたものとなる。保護被膜の密着性が向上すれば、例えば、磁気(光磁気)ディスク等における保護被膜剥離や磁気記録層等の腐食を良好に防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を実施するための光照射装置の一例を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の製造方法を実施するための光照射装置の他の一例を示す模式的断面図である。

【図3】実施例1および3で使用したECR-PCVD

7  
装置を模式的に示す断面図である。

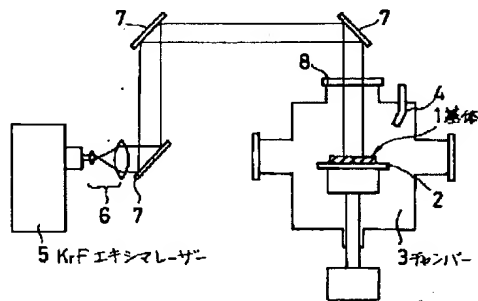
【図4】実施例2で使用了RF-PCVD装置を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

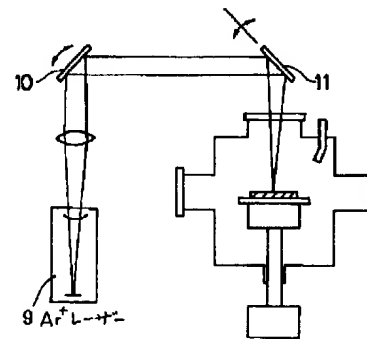
- 1 基体
- 2 基体ホルダー
- 3 チャンバー
- 4 ガス導入系
- 5 KrFエキシマ・レーザー
- 6 レンズ系
- 7 ミラー
- 8 窓
- 9 Ar<sup>+</sup>レーザー
- 10 X軸方向回転ミラー
- 11 Y軸方向回転ミラー

- 12 空洞共振器（プラズマ室）
- 13 ガス供給系
- 14 マイクロ波導入窓
- 15 マイクロ波導入管
- 16 電磁石
- 17 基体
- 18 基体ホルダー
- 19 反応室
- 20 電極
- 10 21 ガス導入系
- 22 排気系
- 23 基体
- 24 RF電源
- 25 DC電源

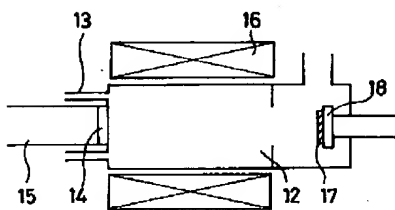
【図1】



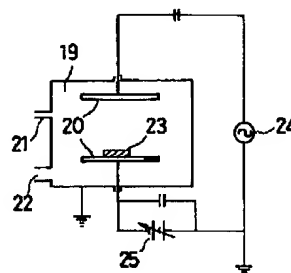
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>  
G11B 5/187  
5/72  
// G11B 11/10

識別記号 庁内整理番号  
E 6789-5D  
7215-5D  
A 9075-5D

F I

技術表示箇所



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of manufacturing the coats excellent in a useful high degree of hardness, high adhesion, abrasion resistance, and lubricity, such as a diamond-like carbon film and a hydrogenation amorphous carbon film, to a magnetic disk, a magneto-optic disk, the surface protective coat of the magnetic head, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, a magnetic disk and the magnetic head are used for the information storage device of a computer terminal etc. as a magnetic disk drive or optical-magnetic disc equipment. This magnetic disk is produced by the approach of forming the magnetic substance of rare earth metals, such as a ferrite, iron, cobalt, nickel or these compounds, neodymium, samarium, a gadolinium, and a terbium, or those alloys by the spatter or the applying method on bases, such as for example, an aluminum metal plate and plastics. In a magnetic disk drive, since a rotation halt of a magnetic disk is repeated in the case of use, as for the magnetic head and a magnetic disk, contact wear will be repeated mutually. The magnetic-recording layer (magnetic-recording medium) of a magnetic disk may get damaged by this contact wear, and a record error may arise. Moreover, both sides are influenced by the environment and it is easy to corrode a magnetic-recording layer and a magneto-optic-recording layer.

[0003] Then, the protective coating is formed on the magnetic (optical MAG) record layer that such damage and corrosion should usually be prevented. As this protective coating, oxide or carbon film, such as a silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) and an alumina (aluminum  $2\text{O}_3$ ), etc. are used. This  $\text{SiO}_2$  aluminum  $2\text{O}_3$  A protective coating can be formed with the sputtering method or a vacuum deposition method. Moreover, the carbon film can be formed by the plasma-CVD method, ion beam vacuum deposition, the sputtering method, etc.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Especially the carbon film has small coefficient of friction by the high degree of hardness among above-mentioned protective coatings, and it excels in the nontransparent nature of gas or moisture. And this carbon film is a coat which mainly uses carbon and hydrogen as a principal component. However, the film which uses such carbon and hydrogen as a principal component had the technical problem that adhesion with a base was not necessarily enough. That is, even if it produced film exfoliation and formed the coat in the conventional coat, there was a case where a magnetic-recording layer etc. corroded.

[0005] The purpose of this invention is to offer the approach that the coat which was further excellent also in adhesion with a base can be manufactured, maintaining the outstanding properties, such as a high degree of hardness which the film which uses carbon and hydrogen as a principal component has, and nontransparent nature.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person came to complete header this invention for it

being very effective to ease membranous internal stress by specific optical exposure, as a result of repeating examination wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained. That is, this invention is the manufacture approach of a coat of having the process which forms on a base the film which uses carbon and hydrogen as a principal component, and irradiates light with energy higher than the optical absorption end of this film at this film.

[0007] Conventionally, as film (carbon film etc.) which uses carbon and hydrogen as a principal component, carbon films, such as a diamond-like carbon film (it is hereafter described as the DLC film) and a hydrogenation amorphous carbon film (it is hereafter described as the a-C:H film), are known. these -- the inside of the film -- hydrogen -- dozens atom(s)% -- it contains, and when these hydrogen contents differ, membranous properties will also differ greatly. for example, hydrogen -- more than 50atom% -- although the included a-C:H film has a greatly transparent optical band gap, a membranous degree of hardness is a polymer[ comparatively low / with comparatively small internal stress ]-like carbon film. on the other hand -- hydrogen -- 15 - 35atom% -- although the included a-C:H film has a degree of hardness very as hard as 2 mm 2000-4000kg /at Vickers hardness and its coefficient of friction is also as smooth as 0.2 or less -- membranous internal stress -- compressive stress -1010 dyn/cm<sup>2</sup> It is large. It is thought that such internal stress originates in the membrane structure (integrated state of carbon and hydrogen) of a coat. And this internal stress has had the bad influence on the adhesion of a coat. By annealing a coat above 400 degrees C, in order to ease this internal stress, the hydrogen in the film is desorbed and it is sp<sup>3</sup>. Structure is reduced and it is sp<sup>2</sup>. The means to which structure is made to increase can be considered. However, if it anneals at such an elevated temperature, since it may have a bad influence on the film quality of the material which intervenes between the base quality of the material or a base, and this protective coating, it is not a suitable means.

[0008] On the other hand, since membranous internal stress is eased by irradiating light with energy higher than the membranous optical absorption end in the approach of this invention, adhesion can be raised, without having a bad influence on a base etc. Although there is also a point unknown about the mechanism of reduction of the internal stress by this optical exposure, when hydrogen is dissociated in association of carbon and hydrogen and membrane structure changes, it is thought that membranous internal stress eases.

[0009] Hereafter, the manufacture approach of this invention is explained to a detail in accordance with a process.

[0010] In the approach of this invention, the film which uses carbon and hydrogen as a principal component is first formed on a base. As a base, the various members of glass, the ceramics, organic resin, and a metal which are covered with the ingredient which uses carbon and hydrogen as a principal component, and are used are more nearly usable than before, and especially limitation does not have them in this invention, for example. However, especially the case where the film which uses carbon and hydrogen as a principal component is formed on this, using as a base the thing in which the magnetic (optical MAG) record layer was formed on the suitable base material is effective. As film which uses carbon and hydrogen as a principal component, DLC film and a-C:H film which were mentioned above can be mentioned typically. moreover, hydrogen which was mentioned above -- 15 - 35atom% -- especially the case where the a-C:H film and DLC film which are included are used is effective.

[0011] There is especially no limitation in the approach of forming the film on a base, and various kinds of approaches, such as a plasma-CVD method, an ECR-plasma-CVD method (it is hereafter described as the ECR-PCVD method), ion beam vacuum deposition, an ion beam spatter, and a plasma spatter, are mentioned. Moreover, as thickness, 50A - about 1 micrometer is desirable. The methane which is carbon-containing gas as material gas used with a CVD method etc., Hydrocarbons, such as ethane, a propane, ethylene, benzene, and acetylene; A methylene chloride, Halogenated hydrocarbon, such as a carbon tetrachloride, chloroform, and trichloroethane; Methyl alcohol, ketones [ , such as alcohols, such as ethyl alcohol, 2(CH<sub>3</sub>) CO and 2 (C six H<sub>5</sub>) CO, ]; -- CO and CO<sub>2</sub> etc. -- what mixed gas, such as N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> O and Ar, is mentioned to gas and these gas.

[0012] Light with energy higher than the membranous optical absorption end is irradiated to the film which uses as a principal component the carbon formed on the base as mentioned above, and hydrogen.

Membranous internal stress can be eased by this optical exposure. Generally the optical absorption end of the film which uses carbon and hydrogen as a principal component is in the range of 0.4eV - 2.8eV. Therefore, the energy of the light to irradiate should be just higher than this. However, if the light of still higher energy is used, it is more effective than the energy value near the optical absorption end. In addition, about the range of exposure energy, the total amount of energy required since it is desorbed from the hydrogen in the film (the amount of integrals of exposure light energy) poses a problem here. Therefore, that what is necessary is just to make it suitably the reinforcement from which the film is not destroyed as an exposure luminous energy consistency or power density, but the greatest hydrogen desorption effectiveness is acquired, since the magnitude and the spectrum of an output change with classes of exposure light, the magnitude cannot be specified uniformly. In addition, the total amount of the exposure energy on the front face of the film is  $1 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$ . It is desirable that it is above.

[0013] The light with energy higher than the optical absorption end means the light of short wavelength rather than the wavelength of the optical absorption end. Luminous intensity and irradiation time should just take the optimal value suitably. In addition, in this invention, it is desirable rather than the direction which luminous intensity is changed and is adjusted changes time amount. As for the ambient atmosphere at the time of carrying out an optical exposure, it is desirable to consider as the inside of the mixed gas in a vacuum, nitrogen, or inert gas, such as helium, Ne, Ar, Kr, and Xe, or more than these kinds. Moreover, depending on temperature, you may be among air. As the light source of exposure light, they are an ultrahigh pressure mercury lamp and Ar+. There is laser, helium-Cd laser, excimer laser, or an X line source (for example, SOR) of high energy.

[0014] Next, the optical irradiation equipment for enforcing the approach of this invention is explained to a detail using a drawing.

[0015] Drawing 1 is the typical sectional view showing an example of the optical irradiation equipment for enforcing the approach of this invention. This optical irradiation equipment was equipped with the base electrode holder 2 which installs a base 1 in the chamber 3, and is equipped with the gas feed system 4 for introducing desired gas into the interior of a chamber 3. And it has the excimer laser 5 of KrF out of a chamber 3, and this laser light is led to the aperture 8 of a chamber 3 through a lens system 6 and a mirror 7, and it has composition which can irradiate a base 1. The luminous energy distribution irradiated on this base 1 becomes uniform. Moreover, you may be the configuration which can also make this laser light itself scan, or the configuration that scan rotation of the base 1 can be carried out.

[0016] Drawing 2 is the typical sectional view showing other examples of the optical irradiation equipment for enforcing the approach of this invention. This optical irradiation equipment is Ar+. It has laser 9 and has the mirror 10 which rotates this light to X shaft orientations, and the mirror 11 rotated to Y shaft orientations, and light is scanned on a base 1 and it has composition which can be irradiated all over a base.

[0017] In addition, optical irradiation equipment and membrane formation equipment can be unified, and the membrane formation and the optical exposure process in the approach of this invention can also be used as the equipment carried out continuously.

[0018]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail further.

[0019] an example 1 -- using the ECR-PCVD equipment first shown in drawing 3 typically, as it was the following, the film (hydrogenation amorphous carbon film a-C:H film) which uses carbon and hydrogen as a principal component was formed on the base.

[0020] The ECR-PCVD equipment shown in drawing 3 is equipment equipped with the cavity-resonator type plasma room 12, a gas feed system 13, the microwave installation aperture 14, a microwave waveguide 15, and an electromagnet 16, and installed the aluminum base 17 with which the record layer of a Co-nickel-P system was formed in this in the base electrode holder 18. Then, the interior was exhausted to  $1 \times 10^{-7}$  Torr. Next, it is CH<sub>4</sub> from a gas feed system 13. : 2.45GHz after introducing 25sccm and setting gas pressure to  $1 \times 10^{-4}$  Torr Microwave was introduced [ tubing / 15 / microwave installation ] from the microwave installation aperture 14 by the power of 900W. At this time, with the electromagnet 16, the magnetic field was impressed and the ECR plasma was formed from the exterior

of the plasma room 12.

[0021] The reinforcement of a magnetic field is the inlet port of the microwave installation aperture 14, and is 875gauss(es) in the outlet parts of 1500gauss and a plasma room. It considers as ECR conditions and they are 550gauss(es) in the location of a base 17. It was made to become. Furthermore, it is non-illustrated 13.56MHz. 1000A thickness formation of the hydrogenation amorphous carbon film (a-C:H film) was carried out on the base, without having impressed RF bias of 200W to the base 17, and heating a base 17 according to RF power source. About the a-C:H film formed on Si wafer on these conditions here, a hydrogen content, When a film degree of hardness, coefficient of friction, and internal stress are evaluated, a hydrogen content (ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) estimates) is about 25 atom (s)%. 2000kg (it evaluates with a Knoop hardness meter) /of film degrees of hardness is [ mm ] 2. coefficient of friction (it measures with a pin-on disk method with an aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-TiC alloy ball with a diameter of 5mm) -- 0.1 -- it is -- internal stress (the optical technique (disk method) estimates) --  $2 \times 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> it was .

[0022] Next, the base (magnetic disk of a Co-nickel-P system record layer and aluminum base) which formed the a-C:H film in the optical irradiation equipment shown in drawing 1 as mentioned above is installed in the base electrode holder 2, and it is N<sub>2</sub> from a gas feed system 4. Gas was introduced in the chamber 3. Succeedingly, the light (15ns of pulse width, 100mJ / pulse repetition period 100Hz) from the excimer laser 5 of KrF was led to the aperture 8 by the lens system 6 and the mirror 7, and the base 1 was irradiated for 10 seconds with the energy density of 1 mJ/cm<sup>2</sup>. When light is irradiated on these conditions at the a-C:H film formed on Si wafer on these conditions here and a hydrogen content, a film degree of hardness, coefficient of friction, and internal stress are evaluated, a film degree of hardness and coefficient of friction do not change, but a hydrogen content decreases to 5atom(s)%, and internal stress is also  $6 \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>. It was decreasing.

[0023] The magnetic disk (the protective coating of an a-C:H system, a Co-nickel-P system record layer, aluminum base) obtained by this example was excellent in the adhesion of a protective coating, in the antifriction trial by the pin-on disk with the ball made from TiC, even if it performed 100,000 rotations in dry air, neither exfoliation of the film nor generating of a blemish was seen, but coefficient of friction was also 0.1 or less.

[0024] an example 2 -- using the RF-PCVD equipment first shown in drawing 4 typically, as it was the following, the film (diamond-like carbon film DLC film) which uses carbon and hydrogen as a principal component was formed on the base.

[0025] The RF-PCVD equipment shown in drawing 4 is equipment equipped with a reaction chamber 19, an electrode 20, a gas feed system 21, and the exhaust air system 22, and installed the glass base 23 with which the record layer of GdTbFeCo (RE-TM alloy) was formed in this between electrodes 20. Then, it is CH<sub>4</sub> from the gas feed system 21 after exhausting the interior of a reaction chamber 19 from the exhaust air system 22 to  $1 \times 10^{-7}$ Torr. : 50 sccm, H<sub>2</sub>:15sccm installation was carried out and gas pressure was set to 0.015Torr(s). Next, while impressing RF power 550W according to the RF power source 24 between electrodes 20, to the base 23, by DC power supply 25, the negative bias of -300V was impressed, and where a base is heated at 200 degrees C, thick 1000A thickness formation of the diamond-like carbon film (DLC film) was carried out.

[0026] the place which evaluated a hydrogen content, a film degree of hardness, coefficient of friction, and internal stress by the same approach as an example 1 about the DLC film formed on Si wafer on these conditions here -- hydrogen content =20atom%, and film degree-of-hardness =2500kg/mm<sup>2</sup>, coefficient-of-friction =0.15 and internal stress = $8 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup> it was .

[0027] Next, light was irradiated using the same equipment as an example 1 to the base (magnetic disk of a GdTbFeCo system record layer and a glass base) which formed the DLC film as mentioned above. However, the spectrum of not the KrF excimer laser 5 but the light from the ultrahigh pressure mercury lamp of 100W was carried out to the light source, and the 365nm bright line was used. Moreover, exposure power flux density in a film surface was made into 20 mW/cm<sup>2</sup>, and was irradiated for 15 hours. When light is irradiated on these conditions at the DLC film formed on Si wafer on these conditions here and a hydrogen content, a film degree of hardness, coefficient of friction, and internal

stress are evaluated, a film degree of hardness and coefficient of friction do not change, but a hydrogen content decreases to 8atom(s)%, and internal stress is also  $7 \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>. It was decreasing.

[0028] The magnetic disk (the protective coating of a DLC system, a GdTbFeCo system record layer, glass base) obtained by this example is excellent in the adhesion of a protective coating, and the same good engine performance as an example 1 was obtained.

[0029] an example 3 -- the a-C:H film was first formed on the base like the example 1. Next, the optical exposure was performed to the base (magnetic disk of a Co-nickel-P system record layer and aluminum base) in which this a-C:H film was formed, using the optical irradiation equipment shown in drawing 2. The exposure approach scanned light for the light of the Ar<sup>+</sup> laser 9 on the base 1 by X shaft-orientations rotation mirror 10 and Y shaft-orientations rotation mirror 11, and performed it by irradiating all over a base. At this time, laser is 106 W/cm<sup>2</sup>. It adjusted so that it might become power density, and it irradiated for 20ms. Also about the coat obtained as mentioned above, the same good engine performance as an example 1 was obtained.

[0030]

[Effect of the Invention] Since the internal stress of a coat is eased in the approach of this invention by irradiating light with energy higher than the optical absorption end of a coat at the coat as explained above, adhesion can be raised without having a bad influence on a base etc. That is, the coat obtained by the approach of this invention becomes what was further excellent also in adhesion with a base, maintaining the outstanding properties, such as a high degree of hardness which the film which uses carbon and hydrogen as a principal component has, and nontransparent nature. If the adhesion of a protective coating improves, the corrosion of the protective coating exfoliation in a magnetic (optical MAG) disk etc., a magnetic-recording layer, etc. can be prevented good, for example.

---

[Translation done.]